

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-128254
 (43)Date of publication of application : 19.05.1998

(51)Int.Cl.

B08B 3/08
 B08B 3/12
 H01L 21/304

(21)Application number : 08-303627

(71)Applicant : JAPAN ORGANO CO LTD
 FURONTETSUKU:KK

(22)Date of filing : 29.10.1996

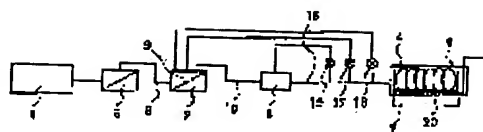
(72)Inventor : IMAOKA TAKAYUKI

(54) WASHING METHOD FOR ELECTRONIC MEMBERS AND DEVICE THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduced consumption of a chemical and ultrapure water required for washing by washing the electronic members with an alkaline washing liq. obtained by dissolving gaseous ozone to the ultrapure water and dissolving an acid or an acidic gas to the ultrapure water and having a positive oxidation- reduction potential.

SOLUTION: Before introducing the ultrapure water produced with an ultrapure water production device 1 to a gas dissolving tank 2, a dissolved nitrogen, etc., removed in a degassing device 5 and the ultrapure water is supplied to a gas dissolving tank 2, and gaseous ozone is dissolved in the ultrapure water through a gas permeating membrane 9. The ultrapure water dissolving the gaseous ozone is supplied to a pH adjusting device 3 from a feed pipe 10, and adjusted to an alkaline liq. having positive oxidation- reduction potential, and the alkaline washing liq. is sent to the washing tank 4. A material 6 to be washed is washed with the alkaline washing liq. at the washing tank 4. In this way, the consumption of chemicals and ultrapure water required for washing is reduced and the org. matter on the surface of the electronic members is removed surely and easily.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10 - 1 2 8 2 5 4

(43) 公開日 平成10年(1998)5月19日

(51) Int. Cl.⁶ 識別記号
 B 0 8 B 3/08
 3/12
 H 0 1 L 21/304 3 4 1

F I
 B 0 8 B 3/08 Z
 3/12 A
 H 0 1 L 21/304 3 4 1 L

審査請求 未請求 請求項の数 1 0

F D

(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-303627

(22) 出願日 平成8年(1996)10月29日

(71) 出願人 000004400

オルガノ株式会社

東京都江東区新砂1丁目2番8号

(71) 出願人 395003523

株式会社フロンテック

宮城県仙台市泉区明通三丁目31番地

(72) 発明者 今岡 孝之

埼玉県戸田市川岸1丁目4番9号 オルガノ

株式会社総合研究所内

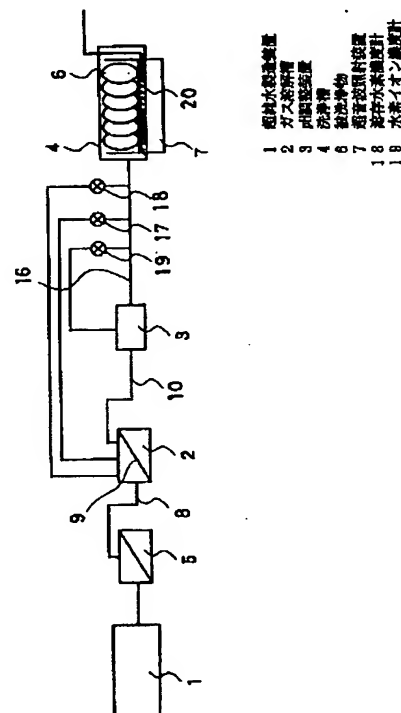
(74) 代理人 弁理士 細井 勇

(54) 【発明の名称】 電子部品部材類の洗浄方法及び洗浄装置

(57) 【要約】

【課題】 L S I 等の電子部品部材類の製造時等において、シリコンウエハ等の表面に付着した有機物を除去するための従来法では、洗浄に使用する薬品や洗浄後のすすぎのための超純水が多量に必要となり、また使用済みの薬品や超純水を多量に処理しなければならないため、製造コストが高くつくという問題があった。本発明は、薬品や超純水コストや使用済みの薬品や超純水処理コスト等の低減化に貢献でき、確実且つ容易に電子部品部材類を洗浄することのできる洗浄方法及び洗浄装置を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明方法は、超純水にオゾンガスを溶解してなる正の酸化還元電位を有するアルカリ性洗浄液により、電子部品部材類を洗浄することを特徴とするもので、本発明洗浄装置は超純水製造装置 1 と、超純水中にオゾンガスを溶解させるためのガス溶解槽 2 と、溶液をアルカリ性に調整するための pH 調整装置 3 と、超純水にオゾンガスを溶解した正の酸化還元電位を有するアルカリ性洗浄液で電子部品部材類 6 を洗浄する洗浄槽 4 とから構成される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子部品部材類を、超純水にオゾンガスを溶解せしめてなり、且つ正の酸化還元電位を有するアルカリ性洗浄液により洗浄することを特徴とする電子部品部材類の洗浄方法。

【請求項2】 アルカリ性洗浄液が、0.05ppm以上のオゾンガスを溶解していることを特徴とする請求項1記載の電子部品部材類の洗浄方法。

【請求項3】 アルカリ性洗浄液のpHが7を超え、11以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の電子部品部材類の洗浄方法。

【請求項4】 アルカリ性洗浄液は、溶存ガス濃度が10ppm未満となるように脱ガスされた超純水を用いるものである請求項1～3のいずれかに記載の電子部品部材類の洗浄方法。

【請求項5】 30kHzの超音波を照射しながら洗浄することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電子部品部材類の洗浄方法。

【請求項6】 アルカリ性洗浄液の温度を、20℃～60℃に温度調節して洗浄することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の電子部品部材類の洗浄方法。

【請求項7】 ガス透過膜を介してオゾンガスを超純水に溶解させることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の電子部品部材類の洗浄方法。

【請求項8】 超純水製造装置と、超純水中にオゾンガスを溶解させるためのガス溶解手段と、溶液をアルカリ性に調製するためのpH調製手段と、超純水にオゾンガスを溶解した正の酸化還元電位を有するアルカリ性洗浄液で電子部品部材類を洗浄する洗浄部とからなることを特徴とする電子部品部材類の洗浄装置。

【請求項9】 酸性洗浄液中に溶解している溶存オゾン濃度及び溶液のpHをそれぞれ検知する溶存オゾン濃度検知手段、pH検知手段と、それらの溶存オゾン濃度及びpHの検知結果に基づき、アルカリ性洗浄液中の溶存オゾン濃度及びpHをそれぞれ制御する溶存オゾン濃度制御手段、pH制御手段を有することを特徴とする請求項8記載の電子部品部材類の洗浄装置。

【請求項10】 洗浄部に超音波を照射するための超音波照射手段を有することを特徴とする請求項8又は9記載の電子部品部材類の洗浄装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体基板、ガラス基板、電子部品、或いはこれらの製造装置部品等の如き電子部品部材類の洗浄方法及び洗浄装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 LSI等の電子部品部材類の製造工程においては、表面を極めて清浄にすることが求められることがある。例えばLSIは、シリコンウエハ上に酸化ケイ素の絶縁被膜を形成し、次いでこの被膜上に所定の

パターンにレジスト層を設け、レジスト層を設けていない部分の絶縁被膜をエッチング等によって除去して金属シリコンを露出させ、この表面を洗浄した後、目的に応じてp型あるいはn型の元素を導入し、アルミニウム等の金属配線を埋め込む工程（リソグラフィプロセス）を繰り返して素子が製造されるが、p型、n型の元素を導入する際や金属配線を埋め込む際に、金属シリコン表面に、微粒子等の異物や、金属、有機物、自然酸化膜等が付着していると、金属シリコンと金属配線との接触不良や、接触抵抗増大により素子の特性が不良となることがある。このためLSI製造工程において、シリコンウエハ表面の洗浄工程は高性能な素子を得る上で非常に重要な工程であり、シリコンウエハ上の付着不純物は可能な限り取り除くことが必要である。

【0003】 従来、シリコンウエハの洗浄は、硫酸・過酸化水素水混合溶液、塩酸・過酸化水素水混合溶液、フッ酸溶液、フッ化アンモニウム溶液等による洗浄と、超純水による洗浄とを組み合わせで行い、シリコンウエハ表面の原子レベルでの平坦性を損なうことなく、シリコンウエハ表面に付着している有機物、微粒子、金属、自然酸化膜等を除去している。

【0004】 以下の（1）～（13）は、従来のシリコンウエハの洗浄工程の具体的な一例である。

（1）硫酸・過酸化水素水洗浄工程；硫酸：過酸化水素水＝4：1（体積比）の混合溶液により、130℃で10分洗浄。

（2）超純水洗浄工程；超純水で10分洗浄。

（3）フッ酸洗浄工程；0.5%のフッ酸により1分洗浄。

（4）超純水洗浄工程；超純水で10分洗浄。

（5）アンモニア・過酸化水素水洗浄工程；アンモニア水：過酸化水素水：超純水＝0.05：1：5（体積比）の混合溶液により、80℃で10分洗浄。

（6）超純水洗浄工程；超純水で10分洗浄。

（7）フッ酸洗浄工程；0.5%のフッ酸により1分洗浄。

（8）超純水洗浄工程；超純水で10分洗浄。

（9）塩酸・過酸化水素水洗浄工程；塩酸：過酸化水素水：超純水＝1：1：6（体積比）の混合溶液により、80℃で10分洗浄。

（10）超純水洗浄工程；超純水で10分洗浄。

（11）フッ酸洗浄工程；0.5%のフッ酸により1分洗浄。

（12）超純水洗浄工程；超純水で10分洗浄。

（13）スピン乾燥又はIPA蒸気乾燥

【0005】 上記（1）の工程は、主にシリコンウエハ表面に付着している有機物の除去を行うためのもの、

（5）の工程は、主にシリコンウエハ表面に付着している微粒子を除去するためのもの、（9）の工程は、主にシリコンウエハ表面の金属不純物を除去するためのもの

であり、また(3)、(7)、(11)の工程はシリコンウエハ表面の自然酸化膜を除去するために行うものである。尚、上記各工程における洗浄液には、上記した主目的以外の他の汚染物質除去能力がある場合が多く、例えば(1)の工程で用いる硫酸・過酸化水素水混合溶液は、有機物の他に金属不純物の強力な除去作用も有しているため、上記したような各洗浄液によって異なる不純物を除去する方法の他に、一種類の洗浄液で複数の不純物を除去するようにした方法もある。

【0006】シリコンウエハの洗浄工程において、シリコンウエハ表面に洗浄液や超純水を接触させる方法としては、一般に洗浄液や超純水を貯めた洗浄槽に複数のシリコンウエハを浸漬するバッチ洗浄法と呼ばれる方法が採用されているが、洗浄液の汚染を防止するために洗浄液を循環ろ過しながら洗浄する方法、洗浄液による処理後の超純水による洗浄方式として、超純水を洗浄槽底部から供給して洗浄槽上部から溢れさせながら行うオーバーフロー洗浄法、一旦ウエハ全面が超純水に浸漬するまで洗浄槽内に超純水を貯めた後、一気に超純水を洗浄槽底部から排出するクイックダンプ洗浄法等も採用されている。また近年はバッチ洗浄法の他に、ウエハ表面に洗浄液や超純水をシャワー状に吹き掛けて洗浄する方法や、ウエハを高速回転させてその中央に洗浄液や超純水を吹き掛けて洗浄する方法等の、所謂枚葉洗浄法も採用されている。

【0007】上記超純水による洗浄は、ウエハ表面に残留する洗浄液等をすすぐ(リンス)ために行うものである。このためすすぎに用いる超純水は微粒子、コロイド状物質、有機物、金属イオン、陰イオン、溶存酸素等を極限レベルまで除去した高純度の超純水が使用されている。この超純水は洗浄液の溶媒としても用いられている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】近年LSIの集積度は飛躍的に向上し、初期の頃にはLSI製造工程におけるリソグラフィプロセスが数回程度であったものが、20回から30回にも増大し、ウエハの洗浄回数もリソグラフィプロセスの増大に伴って増加している。このためウエハの洗浄に用いる洗浄液や超純水の原材料コスト、使用後の洗浄液や超純水の処理コスト、更には高温での洗浄処理によってクリーンルーム内に生じた洗浄液ガスをクリーンルーム内から排出するためのエアークスト等が増大し、製品コストの増大につながっており、洗浄液の低濃度化や使用量の低減化、洗浄工程の低温化、洗浄工程1回当たりの工程数の削減、すすぎに用いる超純水の使用量の低減化等が課題となっている。

【0009】上記LSI等の洗浄工程において、シリコンウエハ表面に付着した有機物分子は、LSIの性能を劣化させ、LSIの歩留りを著しく低下させる。また有機物が被膜状となって、その被膜の内側に金属不純物や

微粒子が付着していたり、自然酸化膜が形成されていたりすると、フッ酸洗浄、塩酸過酸化水素水洗浄、アンモニア過酸化水素水洗浄等をおこなっても、十分に金属不純物や微粒子、自然酸化膜等を除去することができないという問題があった。

【0010】このため、従来から行われている洗浄工程では、その第一番目に有機物の除去を行っているのが普通である。有機物の除去には、従来、上記した例におけるような硫酸過酸化水素水洗浄を行う方法が主として採用されていたが、数十%という濃厚な硫酸過酸化水素水を用いるため、薬品(硫酸及び過酸化水素水)使用量がかさむとともに、洗浄後のすすぎを行うために多量の超純水を必要とする。このため硫酸過酸化水素水調製に用いる薬品コストが高くなるだけでなく、使用済の硫酸過酸化水素水の処理や、すすぎに用いた超純水の廃棄処理のために大規模な廃液・廃水処理施設が必要となり、このような処理施設の設置コスト、運転コストも膨大となるため製品の製造コストを引き上げてしまうという問題がある。また硫酸過酸化水素水洗浄は、高温下で行うため熱源が必要となるばかりか、処理薬品のガスが発生するため、クリーンルーム内から薬品ガスを排出する必要がある、この結果、熱源や排気のためのコストもかかるという問題があった。

【0011】一方、最近ではオゾンガスを溶解した超純水によって洗浄して有機物を除去する方法も実用化され始めており、例えば2~10ppmのオゾンガスを溶解した超純水で、室温下で10分程度洗浄する方法も提案されている。しかしながら、オゾンガスを溶解した超純水によって室温下で洗浄する方法では、有機物の付着量が多い場合や、有機物が難分解性のものの場合等には、有機物を十分に除去することが困難であり、長時間の洗浄を行っても有機物が残留する虞れがあった。

【0012】本発明者等は上記の問題点を解決するため種々検討した結果、単にオゾンガスを溶解した超純水で洗浄するだけでなく、超純水にオゾンガスを溶解したアルカリ性洗浄液で洗浄することにより、容易且つ確実な有機物除去が行えることを見出し、このような知見に基づき本発明を完成するに至った。

【0013】本発明は、洗浄に要する薬品や超純水の使用量の低減化に寄与でき、しかも低温においても電子部品部材類の表面の有機物を確実かつ容易に除去することのできる電子部品部材類の洗浄方法及び洗浄装置を提供することを目的とするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1)電子部品部材類を、超純水にオゾンガスを溶解せしめてなり、且つ正の酸化還元電位を有するアルカリ性洗浄液により洗浄することを特徴とする電子部品部材類の洗浄方法、

(2)アルカリ性洗浄液が、0.05ppm以上のオゾンガスを溶解していることを特徴とする(1)記載の電

子部品部材類の洗浄方法、(3) アルカリ性洗浄液のpHが7を超え、11以下であることを特徴とする(1)又は(2)記載の電子部品部材類の洗浄方法、(4) アルカリ性洗浄液は、溶存ガス濃度が10ppm未満となるように脱ガスされた超純水を用いるものである(1)～(3)のいずれかに記載の電子部品部材類の洗浄方法、(5) 超音波を照射しながら洗浄することを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の電子部品部材類の洗浄方法、(6) アルカリ性洗浄液の温度を、20℃～60℃に温度調節して洗浄することを特徴とする

(1)～(5)のいずれかに記載の電子部品部材類の洗浄方法、(7) ガス透過膜を介してオゾンガスを超純水に溶解させることを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載の電子部品部材類の洗浄方法、(8) 超純水製造装置と、超純水中にオゾンガスを溶解させるためのガス溶解手段と、溶液をアルカリ性に調製するためのpH調製手段と、超純水にオゾンガスを溶解した正の酸化還元電位を有するアルカリ性洗浄液で電子部品部材類を洗浄する洗浄部とからなることを特徴とする電子部品部材類の洗浄装置、(9) アルカリ性洗浄液中に溶解している溶存オゾン濃度及び溶液のpHをそれぞれ検知する溶存オゾン濃度検知手段、pH検知手段と、それらの溶存オゾン濃度及びpHの検知結果に基づき、アルカリ性洗浄液中の溶存オゾン濃度及びpHをそれぞれ制御する溶存オゾン濃度制御手段、pH制御手段を有することを特徴とする(8)記載の電子部品部材類の洗浄装置、(10) 洗浄部に超音波を照射するための超音波照射手段を有することを特徴とする(8)又は(9)記載の電子部品部材類の洗浄装置を要旨とする。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明方法において、洗浄の対象となる電子部品部材類(被洗浄物)としては、電子部品製造分野等において用いられる種々の部品、材料等が挙げられ、例えばシリコン基板、III-V族半導体ウエハ等の半導体基板、液晶用ガラス基板等の基板材料、メモリ素子、CPU、センサー素子等の電子部品等の完成品やその半製品、石英反応管、洗浄槽、基板キャリア等の電子部品製造装置用部品等が例示される。

【0016】本発明において、超純水とは、工業用水、上水、井水、河川水、湖沼水等の原水を凝集沈殿、ろ過、凝集ろ過、活性炭処理等の前処理装置で処理することにより、原水中の粗大な懸濁物質、有機物等を除去し、次いでイオン交換装置、逆浸透膜装置等の脱塩装置を主体とする一次純水製造装置で処理することにより、

微粒子、コロイド物質、有機物、金属イオン、陰イオン等の不純物の大部分を除去し、更にこの一次純水を紫外線照射装置、混床式ポリッシャー、限外ろ過膜や逆浸透膜を装着した膜処理装置からなる二次純水製造装置で循環処理することにより、残留する微粒子、コロイド物質、有機物、金属イオン、陰イオン等の不純物を可及的に除去した高純度純水を指し、その水質としては、例えば電気抵抗率が17.0MΩ・cm以上、全有機炭素が100μgC/リットル以下、微粒子数(粒径0.07μm以上のもの)が50ヶ/ミリリットル以下、生菌数が50ヶ/リットル以下、シリカが10μgSiO₂/リットル以下、ナトリウム0.1μgNa/リットル以下のものを指す。また本発明装置において超純水製造装置とは、前記した前処理装置、一次純水製造装置、二次純水製造装置を組み合わせたものを指す。尚、一次純水製造装置の後段に、真空脱気装置やガス透過膜を用いた膜脱気装置等の脱気装置が追加される場合も含み、また原水としては、工業用水、上水、井水、河川水、湖沼水などに工場内で回収された各種回収水を混合したものが用いられることもある。

【0017】図1は本発明の電子部品部材類の洗浄装置の一例を示し、図中、1は超純水製造装置、2はガス溶解槽、3はpH調整装置、4は洗浄槽を示し、この装置には更に必要に応じ、超純水製造装置1で製造された超純水中に溶解しているガスを除去するための脱ガス装置5、洗浄槽4内で洗浄される被洗浄物6に超音波を照射するための超音波照射装置7が設けられる。

【0018】超純水製造装置1には、原水を凝集沈殿装置、砂ろ過装置、活性炭ろ過装置で処理する前処理装置と、この前処理水を逆浸透膜装置、2床3塔イオン交換装置、混床式イオン交換装置、精密フィルターで処理して一次純水を得る一次純水製造装置と、一次純水に紫外線照射、混床式ポリッシャー、限外ろ過膜処理を施して、一次純水中に残留する微粒子、コロイド物質、有機物、金属イオン、陰イオン等を除去する二次純水製造装置とを備え、更に必要に応じて脱ガス装置を備えている(いずれも図示せず。)

【0019】上記超純水製造装置1で製造される超純水は、例えば下記表1に示す水質を有しているものが好ましく、このような水質の超純水であれば、超純水中の汚染物質がウエハ表面に付着することはないとされている。

【0020】

【表1】

電気抵抗率	18.0 MΩ・cm以上
全有機炭素	10 μgC/リットル以下
微粒子数	10 ケ/ミリリットル以下 (粒径0.07 μm以上)
生菌数	10 ケ/リットル以下
シリカ	1 μgSiO ₂ /リットル以下
ナトリウム	0.01 μgNa/リットル以下
鉄	0.01 μgFe/リットル以下
銅	0.01 μgCu/リットル以下
塩化物イオン	0.01 μgCl/リットル以下
水素イオン濃度 (pH)	7
酸化還元電位	+50mV (対NHE)

【0021】上記超純水製造装置1で製造された超純水には、ガス溶解槽2においてオゾンガスが溶解される。超純水にオゾンガスを溶解することにより、ウエハ等の表面の有機物の除去に好適な正の酸化還元電位を有する洗浄液とすることができるが、通常、25℃、1気圧下での溶存オゾン濃度が0.05ppm以上、特に1ppm～10ppmとなるように、ガス溶解槽2においてオゾンガスを溶解せしめることが好ましい。ガス溶解槽2に供給する超純水は、製造時に通常、脱ガス処理が施されているため、超純水中の溶存ガス濃度は非常に低くなっているが、窒素や二酸化炭素はオゾンと反応してイオン化したり、水中で解離してイオン化したりして抵抗率を低下させるため、超純水をガス溶解槽2に導入する前に、脱ガス装置5によって超純水中に残存する溶存窒素や溶存二酸化炭素を更に除去しておくことが好ましい。

【0022】上記脱ガス装置5において、ガス溶解槽2に供給する超純水中の全溶存ガス濃度が10ppm未満、好ましくは2ppm以下となるように脱ガスしておくことが好ましい。尚、溶存ガス濃度が10ppm以上となると洗浄時に気泡が発生して被洗浄物に気泡が付着し、気泡が付着した部分の洗浄効果が低下する傾向となる。脱ガス装置5において、超純水中の溶存ガスの脱ガスを行う方法としては、ガス透過膜を介して真空脱ガスする方法が好ましい。

【0023】超純水にオゾンガスを溶解させる方法としては、超純水にガス透過膜を介してオゾンガスを注入し

て溶解させる方法、超純水中にオゾンガスをバブリングして溶解させる方法、超純水中にエジェクターを介してオゾンガスを溶解させる方法、ガス溶解槽2に超純水を供給するポンプの上流側にオゾンガスを供給し、ポンプ内の攪拌によって溶解させる方法等が挙げられる。ガス溶解槽2において超純水に溶解せしめるオゾンガスとしては、超純水の電気分解により超純水中の水酸イオンを還元して生成したオゾンガスが高純度であるため好ましい。

【0024】ガス溶解槽2や前記脱ガス装置5におけるガス透過膜としては、シリコン等の親ガス性素材からなるものや、フッ素系樹脂等の撥水性素材からなる膜にガスの透過できる多数の微細孔を設け、ガスは透過するが水は透過しないように構成したもの等が用いられる。ガス透過膜は中空糸状構造として使用することができ、ガス透過膜を中空糸状構造に形成した場合、脱ガスやガス溶解の方法として中空糸の内空部側から外側にガスを透過させる方法、中空糸の外側から内空部側にガスを透過させる方法のいずれの方法のいずれの方法も採用することができる。

【0025】ガス溶解槽2では、超純水供給管8からガス溶解槽2に供給される超純水に、ガス透過膜9を介してオゾンガスが溶解され、オゾンガスを溶解した超純水は、供給管10からpH調整装置3に送られる。

【0026】ガス溶解槽2において超純水にオゾンガスを溶解せしめた後、pH調整装置3においてアルカリ性

30

40

50

に調整する。本発明洗浄方法は、アルカリ性洗浄液中のオゾンが分解し、この分解したオゾンによってシリコンウエハ等の表面の有機物が除去されることを利用したものであり、洗浄液のpHが高い程、オゾンの分解速度が高くなって、単位時間当たりの有機物の除去効果は向上するが、あまりpHを高くし過ぎると、有機物の除去効果が短時間で消失してしまう。このため洗浄液は好ましくはpHを11以下とすることであり、より好ましくはpHを9~11、特に好ましくは10~10.5の範囲に調整することである。また上記した理由から、オゾン

【0027】 pHを調整するためには、オゾンガスを溶解させた超純水に液状又はガス状のアルカリを溶解せしめる方法が採用される。アルカリとしてはアンモニア水溶液やアンモニアガスが好ましい。pH調整のために液状アルカリを用いる場合、pH調整装置3は図2に示すように、例えばアルカリ貯留槽11と、ポンプ12とから構成することができ、ガス溶解槽2から洗浄槽4に液を供給する配管の途中で、液状アルカリを添加混合する

【0028】 またpH調整のためにガス状アルカリを添加する場合、pH調整装置3は図3に示すように、例えばアルカリ性ガス供給装置14とガス溶解槽15とから構成することができる。このガス溶解槽15としては、前記オゾンガスを溶解させるためのガス溶解槽2と同様のガス透過膜9を備えた構造のものを用いることができる。

【0029】 pH調整装置3にてpHを調整したアルカリ性洗浄液は、洗浄槽4に送られるが、上記したように洗浄液は、アルカリ性であり、且つオゾンガスを溶存して正の酸化還元電位を有していることが必要である。このため、洗浄槽4に洗浄液を供給する洗浄液供給管16の途中に、酸化還元電位計17、溶存オゾン濃度計18、水素イオン濃度計19を設け、洗浄液中の酸化還元電位、溶存オゾン濃度及びpHを常時監視し、ガス溶解槽2において超純水に溶解させるオゾンガス量及びpH調整装置3において添加するアルカリの量を制御できるように構成することが好ましい。

【0030】 洗浄槽4において被洗浄物6をアルカリ性洗浄液によって洗浄する方法としては、洗浄液中に被洗浄物6を浸漬して洗浄するバッチ洗浄法、洗浄液を循環させながら被洗浄物6と接触させて洗浄する循環洗浄法、洗浄槽4の底部側から洗浄液を供給し、洗浄槽4の上部からオーバーフローさせながら洗浄するフロー洗浄法、被洗浄物6に洗浄液をシャワー状に吹き掛けて洗浄する方法、高速回転させた被洗浄物6に洗浄液を吹き掛けて洗浄する方法等が挙げられる。

【0031】 洗浄槽4にはヒーター20が設けられ、必

要に応じて洗浄液の温度を調整できるようになっている。より優れた洗浄効果を得るために、洗浄液を20~60℃に温度調節して洗浄することが好ましい。また洗浄時に超音波照射を併用するとより効果的である。超音波照射装置7から発生する超音波としては30kHz以上の周波数のものが用いられる。超音波を照射する場合、例えばバッチ洗浄法では洗浄槽4内に供給した洗浄液に被洗浄物6を浸漬した状態で照射する等の方法が採用され、洗浄液を被洗浄物6にノズル等から吹き掛けて洗浄する方法の場合には、洗浄液噴射ノズルの上流部において洗浄液に超音波を照射する方法が採用される。

【0032】 洗浄時に超音波照射を併用する場合、洗浄液中には更に稀ガスを溶解していることが好ましい。稀ガスとしては、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンの1種又はこれらの2種以上の混合物が挙げられ、稀ガスは0.05ppm以上洗浄液中に溶解していることが好ましい。稀ガスの溶解は、超純水中の酸素ガス、窒素ガス、二酸化炭素ガス等の溶存ガスを脱ガス装置5において脱ガスした後の工程で行うことが好ましく、超純水にオゾンガスを溶解させるガス溶解槽2においてオゾンガスの溶解と同時に又は連続して行うことが好ましい。稀ガスを溶解させる方法としては、超純水にオゾンガスを溶解させるための方法と同様の方法を採用することができる。

【0033】 尚、本発明の洗浄装置は、超純水や洗浄液中に大気中の酸素、窒素等が混入するのを防止するため、ガスシール構造を有していることが好ましい。また上記した例ではガス溶解槽2において超純水にオゾンガスを溶解した後、pH調整装置3にてpH調整を行う場合について示したが、pH調整を行った後にオゾンガスを溶解するようにしても良い。尚、pHを調整した後にオゾンガスを溶解させる場合、オゾンガスの溶解は洗浄を行う直前に行うことが好ましい。

【0034】

【実施例】 以下、実施例、比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

実施例1~6、比較例1~3

6インチのシリコンウエハ基板(n-Si100)を、RCA洗浄して表面の不純物を除去し、0.5%希フッ酸に10分間浸漬し、次いでオーバーフローリンス法で、5分間超純水ですすぎ、更に130℃で硫酸過酸化水素(体積比で98%硫酸:30%過酸化水素水=4:1の混合物)洗浄を行った。このシリコンウエハを超純水ですすぎ、乾燥させた後、市販のポリエチレンラップフィルムをウエハ表面に気泡が入らないように密着させてクリーンルーム内で1日間放置し、ポリエチレンラップフィルム表面に付着している有機物をシリコンウエハ表面に転写させた。シリコンウエハに密着させたポリエチレンラップフィルムを剥がし、シリコンウエハ表面への有機物付着程度の指標として、超純水水滴下による

表面接触角を測定した後、表2に示す洗浄液及び条件でウエハを洗浄して乾燥させた後、有機物の除去効果を調べるために再度表面の接触角を測定した。結果を表2にあわせて示す。尚、ポリエチレンラップフィルムと接触*

*させて汚染させる前のシリコンウエハの表面接触角は21°（25枚のウエハの平均値）であった。

【0035】

【表2】

		洗 浄 液 の 性 状						超音波照射	洗 浄 条 件			超純水水滴接触角 (25枚のウェハの 測定値の平均値)		
		溶存ガス濃度 (ppm)				酸化還元電位 mV (対NHE)	pH		pH調整方法	洗浄方法	液 温	洗浄時間 (分)	洗浄前	洗浄後
		O ₂	N ₂	CO ₂	O ₃									
実 施 例	1	<1	<1	<1	5	900	9	アンモニア水 添加	無	バッチ式オーバ ーフロー方式 (2ℓ/分)	25℃ (室温)	10	66°	23°
	2	<1	<1	<1	5	750	10.5	アンモニア水 添加	無	バッチ式オーバ ーフロー方式 (2ℓ/分)	25℃ (室温)	10	65°	22°
	3	<1	<1	<1	5	750	10.5	アンモニア水 添加	無	バッチ式オーバ ーフロー方式 (2ℓ/分)	60℃	10	65°	21°
	4	<1	<1	<1	5	900	9	アンモニアガ ス添加	無	バッチ式オーバ ーフロー方式 (2ℓ/分)	25℃ (室温)	10	66°	24°
	5	<1	<1	<1	5	750	10.5	アンモニアガ ス添加	無	バッチ式オーバ ーフロー方式 (2ℓ/分)	25℃ (室温)	10	67°	23°
	6	<1	<1	<1	5	750	10.5	アンモニアガ ス添加	無	バッチ式オーバ ーフロー方式 (2ℓ/分)	60℃	10	66°	21°
比 較 例	1	<1	<1	<1	0	1100	7	超純水使用	無	バッチ式オーバ ーフロー方式 (2ℓ/分)	25℃ (室温)	10	65°	63°
	2	<1	<1	<1	5	1300	4	塩化水素添加	無	バッチ式オーバ ーフロー方式 (2ℓ/分)	25℃ (室温)	10	66°	45°
	3	<1	<1	<1	0	900	9	アンモニア水 添加	無	バッチ式オーバ ーフロー方式 (2ℓ/分)	25℃ (室温)	10	65°	50°
	4	<1	<1	<1	5	1100	7	オゾン溶解した超純水使 用	無	バッチ式オーバ ーフロー方式 (2ℓ/分)	25℃ (室温)	10	67°	30°
	5	<1	<1	<1	0	1500	0	硫酸過酸化水 素水使用	無	バッチ式	130℃	10	67°	23°

【0036】比較例4

洗浄液として超純水にオゾンを5ppm溶解させたものを30を用いた他は、上記実施例1～6及び比較例1～3と同様にして洗浄した。洗浄前後のウエハ表面の接触角を測定した結果を表2にあわせて示す。

【0037】比較例5

洗浄液として硫酸過酸化水素水（体積比で98%硫酸：30%過酸化水素水＝4：1の混合物）を用い、130℃でバッチ式によって洗浄した他は、上記実施例1～6及び比較例1～3と同様にして洗浄した。洗浄前後のウエハ表面の接触角を測定した結果を表2にあわせて示す。

す。

【0038】実施例7～12、比較例6～8

上記実施例1～6と同様にして、RCA洗浄、希フッ酸洗浄、超純水によるすすぎを行った後、表面にポリエチレンラップフィルムを密着させて有機物汚染させたシリコンウエハを、表面の接触角を測定した後、950kHz、1200wの超音波を照射しながら表3に示す洗浄液及び条件で洗浄して乾燥させた後、再度表面の接触角を測定した。結果を表3にあわせて示す。

【0039】

【表3】

		洗 浄 液 の 性 状						超音波照射	洗 浄 条 件				超純水水素接触角 (25枚のウェハの 測定値の平均値)	
		溶存ガス濃度 (ppm)				酸化還元電位 mV (対NHE)	pH		pH調整方法	洗浄方法	液 温	洗浄時間 (分)	洗浄前	洗浄後
		O ₂	N ₂	CO ₂	O ₃									
実 施 例	7	<1	<1	<1	5	900	9	アンモニア水 添加	有 950kHz 1200W	バッチ式オーバ- フロー方式 (2ℓ/分)	25℃ (室温)	10	67°	22°
	8	<1	<1	<1	5	750	10.5	アンモニア水 添加	有 950kHz 1200W	バッチ式オーバ- フロー方式 (2ℓ/分)	25℃ (室温)	10	66°	21°
	9	<1	<1	<1	5	750	10.5	アンモニア水 添加	有 950kHz 1200W	バッチ式オーバ- フロー方式 (2ℓ/分)	80℃	10	65°	21°
	10	<1	<1	<1	5	900	9	アンモニアガ ス添加	有 950kHz 1200W	バッチ式オーバ- フロー方式 (2ℓ/分)	25℃ (室温)	10	66°	23°
	11	<1	<1	<1	5	750	10.5	アンモニアガ ス添加	有 950kHz 1200W	バッチ式オーバ- フロー方式 (2ℓ/分)	25℃ (室温)	10	66°	22°
	12	<1	<1	<1	5	750	10.5	アンモニアガ ス添加	有 950kHz 1200W	バッチ式オーバ- フロー方式 (2ℓ/分)	60℃	10	66°	21°
比 較 例	6	<1	<1	<1	0	1100	7	超純水使用	有 950kHz 1200W	バッチ式オーバ- フロー方式 (2ℓ/分)	25℃ (室温)	10	65°	55°
	7	<1	<1	<1	5	1300	4	塩化水素添加	有 950kHz 1200W	バッチ式オーバ- フロー方式 (2ℓ/分)	25℃ (室温)	10	66°	40°
	8	<1	<1	<1	0	900	9	アンモニア水 添加	有 950kHz 1200W	バッチ式オーバ- フロー方式 (2ℓ/分)	25℃ (室温)	10	67°	45°
	9	<1	<1	<1	5	1100	7	オゾン溶解 した超純水使 用	有 950kHz 1200W	バッチ式オーバ- フロー方式 (2ℓ/分)	25℃ (室温)	10	67°	28°
	10	<1	<1	<1	0	1500	0	硫酸過酸化水 素水使用	有 950kHz 1200W	バッチ式	130℃	10	67°	22°

【0040】比較例9

洗浄液として超純水にオゾン5ppm溶解させたものを用いた他は、上記実施例1～6及び比較例1～3と同様に洗浄した。洗浄前後のウエハ表面の接触角を測定した結果を表23あわせて示す。

【0041】比較例10

洗浄液として硫酸過酸化水素水（体積比で98%硫酸：30%過酸化水素水＝4：1の混合物）を用い、130℃でバッチ式によって洗浄した他は、上記実施例1～6及び比較例1～3と同様に洗浄した。洗浄前後のウエハ表面の接触角を測定した結果を表3にあわせて示す。

【0042】

【発明の効果】本発明方法によれば、シリコンウエハ等の電子部品部材の洗浄工程において、硫酸過酸化水素による洗浄やオゾンガスを溶解しただけの超純水によって有機物を洗浄する従来法に比べ、短時間で確実に表面の有機物を除去することができる。また本発明方法によれば、洗浄に使用する薬品や洗浄後のすすぎに使用する

超純水の使用量を低減化することができ、薬品や超純水にかかるコストの低減化、使用後の廃液処理コスト等の低減化を図ることができ、ひいては電子部品部材の製造コストの低減化を図ることができる等の効果を有する。

30 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明洗浄装置の一例を示す構成図である。

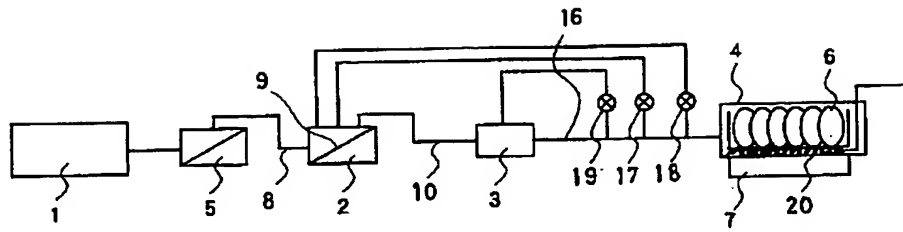
【図2】pH調整装置の一例を示す構成図である。

【図3】pH調整装置の異なる例を示す構成図である。

【符号の説明】

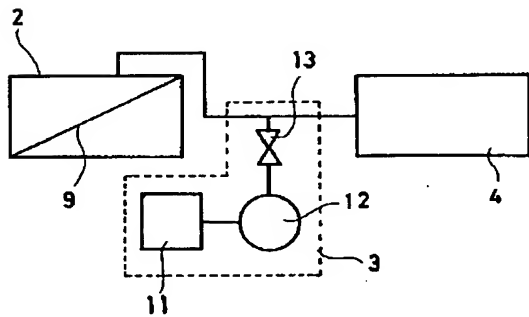
- 1 超純水製造装置
- 2 ガス溶解槽
- 3 pH調整装置
- 4 洗浄槽
- 6 被洗浄物
- 7 超音波照射装置
- 18 溶存水素濃度計
- 19 水素イオン濃度計

【図1】



- 1 超純水製造装置
- 2 ガス溶解槽
- 3 pH調整装置
- 4 洗浄槽
- 6 被洗浄物
- 7 超音波照射装置
- 18 溶存酸素濃度計
- 19 水素イオン濃度計

【図2】



【図3】

